

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04066187 A**

(43) Date of publication of application: **02.03.92**

(51) Int. Cl

C02F 1/461
G21F 9/06

(21) Application number: **02175965**

(71) Applicant: **JGC CORP**

(22) Date of filing: **03.07.90**

(72) Inventor: **TODO FUKUZO**

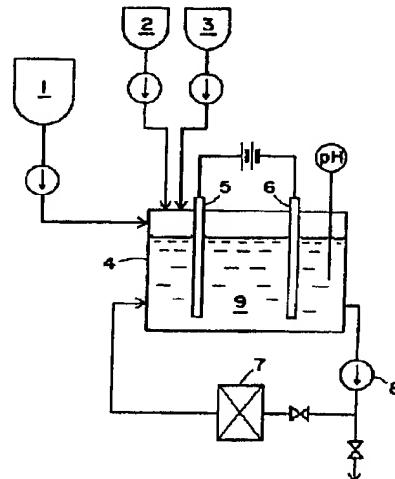
**(54) TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING
HEAVY METAL AND ORGANIC MATTER**

by a pump 8.

(57) Abstract:

PURPOSE: To treat waste water containing a heavy metal and org. matter without consuming an expensive oxidizing agent by electrolyzing waste water containing a heavy metal ion and water-soluble org. matter at pH 4 - 9 by a DC current.

CONSTITUTION: The waste water received in a tank 1 is supplied to an electrolytic cell 4 to be electrolyzed. At this time, it is necessary that pH is 4 or more in order to insolubilize a metal ion and set to 9 or less in order to suppress the generation of oxygen gas. If necessary, an acid or alkali is added from a tank 2 or 3 to the cell. The proper current density is about 1 - 10A/dm² and voltage is different according to the conditions such as the conductivity of a liquid, current density or distance between electrodes but usually set to about 4 - 6V. When a formed metal or oxide is released from the electrodes to be suspended in an electrolyte, said metal or oxide is pref. filtered by a filter so as not to apply hindrance to the transport to the succeeding process. This filtering may be carried out while the liquid is circulated during electrolysis



⑪ 公開特許公報 (A) 平4-66187

⑫ Int. Cl. 5

C 02 F 1/461
G 21 F 9/06

識別記号

5 6 1

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月2日

9117-2G

6816-4D
6816-4D

C 02 F 1/46

1 0 1
1 0 1B
C

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 重金属および有機物を含有する廃液の処理方法

⑮ 特願 平2-175965

⑯ 出願 平2(1990)7月3日

⑰ 発明者 藤堂 福蔵 茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社大洗原子力技術開発センター内

⑱ 出願人 日揮株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑲ 代理人 弁理士 須賀 総夫

明細書

1. 発明の名称

重金属および有機物を含有する廃液の処理方法

度は常温ないし廃水の沸騰温度、電流密度1~10A/dm²の条件で実施する請求項1または2の処理方法。

(4) 両極間に隔膜を置いて電解を行なう請求項1~3のいずれかの処理方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 重金属のイオンおよび水溶性の有機物を含有している廃液を、pH4~9において直流電流により電解することにより、陰極においては重金属イオンを金属または水酸化物として析出させるとともに、陽極においては有機物を酸化分解し、主として二酸化炭素および水に変えることからなる重金属および有機物を含有する廃液の処理方法。

(2) 廃液が放射性物質で汚染された機器類の除染廃液であって、重金属イオンとして放射性核種を含み、水溶性有機物が有機酸、その塩またはキレート剤である請求項1の処理方法。

(3) 電解の陽極として二酸化鉛を使用し、温

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、重金属および有機物を含有する廃水を、電解を利用して処理する方法に関する。

【従来の技術】

原子力発電所から発生する廃液のうち、高電導度廃液とよばれるものは、蒸発濃縮により減容してから固化処理する。この廃液は高濃度の塩を含み、放射性物質および洗剤がその中に濃縮されている。蒸気発生器やタンクのような機器の除染を行なったときに発生する除染廃液は、重金属のイオンとともに、EDTAのようなキレート剤、半酸、シウ酸、クエン酸のような有機酸あるいはそれらの塩を含有している。この重金属には、放射性核種が含まれていることが少なくない。

そのほか、重金属で除染された土壌を除染処理したときにも、重金属イオンと有機物を含有する除染廃液が発生する。

放射性廃液は、最終的には蒸発濃縮した残渣を、セメント固化などの手段で固化処理する。とこ

を含有する廃液を処理する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の重金属および有機物を含有する廃液の処理方法は、重金属のイオンおよび水溶性の有機物を含有している廃液を、pH4～9において直流電流により電解することにより、陰極においては重金属イオンを金属または水酸化物として析出させるとともに、陽極においては有機物を酸化分解し、主として二酸化炭素および水に変えることからなる。

【作用】

図面を参照して詳細に説明すると、第1図のフローチャートにみると、タンク(1)に受け容れた廃液を電解槽(4)に供給して電解する。このとき、pHを4～9の範囲とする。pHは、金属イオンを不溶化するためには4以上であること、また酸素ガスの発生を抑制するためには9以下であることを要する。必要により、酸またはアルカリを、それぞれのタンク(2, 3)から添加す

るが、キレート剤や有機酸が存在すると、固化体が水に接触したときに放射性核種が溶出しやすく、固化体の地中埋設処分のためにそれを防止することが望まれている。

廃液に含有されている有機物を分解する方法として、出願人は、触媒の存在下に過酸化水素を作用させて酸化分解する方法を開発し、すでに開示した(特開昭61-104299)。この方法は、高価な過酸化水素を消費することが許されるならば、安全かつ有用な処理方法であるが、廃液に触媒および酸化剤を加えるため廃棄物の量を増大させるから、後続の蒸発濃縮工程の負荷が大きい。重金属が含まれている場合には、酸化分解工程の後に不溶化する処理が必要である。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、廃液処理に関する上述の問題に対するひとつの解決策として、電解を利用して、重金属の不溶化と有機物の酸化分解とを同時に行ない、廃棄物を增量させることなく、かつ高価な酸化剤を消費することなく、重金属および有機物

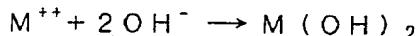
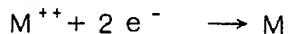
を含有する廃液(9)には硫酸塩やアンモニウム塩が存在して、通常は電解に適した電導度を示すが、塩類濃度が低くて電導度が小さすぎる場合は、さらに電解質を加える。

電極材の選択は、とくに陽極(5)に関して重要であって、陽極において酸素ガスが発生すると酸化反応に役立たないし、電極の溶出もできるだけ避けなければならないから、材料はこうした観点からえらぶ。白金などの貴金属、酸化鉄(Fe_3O_4)、二酸化鉛(PbO_2)などが使用できるが、有機物の酸化のためには PbO_2 が有用である。 PbO_2 は、チタンなどそれ自体不溶性電極として使用できる材料に、電着その他の手段により担持させて使うとよい。陰極(6)の材料は任意であって、たとえばステンレス鋼などが使いやすい。

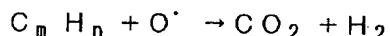
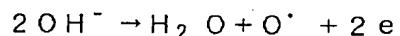
電解の条件は、圧力はもちろん常圧が安全の点から好ましく、温度は常温ないし液の沸騰点までの温度とする。高温の方が、有機物の酸化にとって有利である。電流密度は、1～10A/

dm^2 が適当である。あまりに低い電流密度では電解の進行が遅く実用的でないし、過大にしても電流効率が低下する。電圧は液の電導度や電流密度、電極間距離などの条件によって異なるが、通常は4~6V程度であろう。

電解によって、陰極では、つぎの金属電着または水酸化物の生成反応が起る。2価の金属イオンに例をとると、



一方、陽極では、つぎのようにして、有機物の酸化反応が起る。



(O^\cdot は酸素原子をあらわす。)。

電解液が弱アルカリ性の場合、陽極側で金属イオンが酸化されて酸化物になる（たとえば Mn^{++} から MnO_2 が生成する）ことがある。これをおさえるには、カチオンを通さない隔膜（図示していない）を両極間に設ければよい。

擬廃液とし、 H_2SO_4 を加えて pH を約 4 に調整した。

上記の電解槽にこの液を 200 ml 入れ、槽電圧 4.0 V、電流 1.5 A の条件で電解した。液の温度は 30°C である。

1 時間にごとに液の TOC 成分濃度および Co イオン濃度を測定して、第 2 図のグラフを得た。

6 時間後に Co イオン不溶化率 80%、EDTA 分解率 82% に達した。

【実施例 2】

実施例 1 の模擬廃液に加える H_2SO_4 または NaOH の量を調節して、pH がそれぞれ 3.5, 5.0 および 9.0 の 3 種の液を用意した。

上記と同じ条件で電解し、Co イオンの不溶化率を測定した。その結果を、実施例 1 のデータとともに、第 3 図に示す。図のグラフから、重金属の不溶化にとって、pH の高い方が有利なことがわかる。

【実施例 3】

EDTA 10 g/l および Na_2SO_4 30 g

電解操作は、回分式、連続式どちらでも実施できることはもちろんあるが、回分式で、分解または電着除去の度合とエネルギー効率の両方からみて最適の時間行なうのが実際的といえよう。通常は数~10 時間程度が適当である。

電解後、必要があれば酸またはアルカリの中和剤を加えて、電解液を中和する。電解液中に、生成した金属や酸化物が電極から剥離して懸濁しているような場合、後続の工程への輸送に支障のないよう、フィルター (7) で濾過するとよい。この濾過は、電解中にポンプ (8) で液を循環させながら行なってもよい。

【実施例 1】

アクリル樹脂系の電解槽に、陽極として Ti に PbO_2 を電着させたもの、陰極としてステンレス鋼板を対立させて置いた。電極面積は、両極とも 0.3 dm^2 である。

EDTA 250 mg/l および Na_2SO_4 13 重量 % を含有する液に、 $\text{Co(NO}_3)_2$ を Co イオン濃度が 100 mg/l となるように添加して模

/l を含む廃液 200 ml を、上記の電解槽で、槽電圧 4.5~5.0 V、電流 1.5 A の条件で電解した。液温をそれぞれ 30°, 50° および 70°C に保持して、EDTA の分解速度を比較した。その間、液の pH は 5~6 の範囲にあった。

各時間ごとに到達した分解率を、第 4 図に示す。液温の高い方が分解が進むことを、図のグラフは示している。

【発明の効果】

本発明の方法によれば、重金属および有機物を含有する廃液から、金属の電着除去と有機物の酸化分解とを同時に行なうことができ、簡単な工程で処理が完了する。重金属中の放射性核種は、電着金属となって不溶化するから、安全な処理が実現する。有機物の分解も高度に進み、無害な水と二酸化炭素になるうえ、酸化剤も触媒も加える必要がないから、廃棄物量を増大させることはないし、コストも低減できる。

4. 図面の簡単な説明

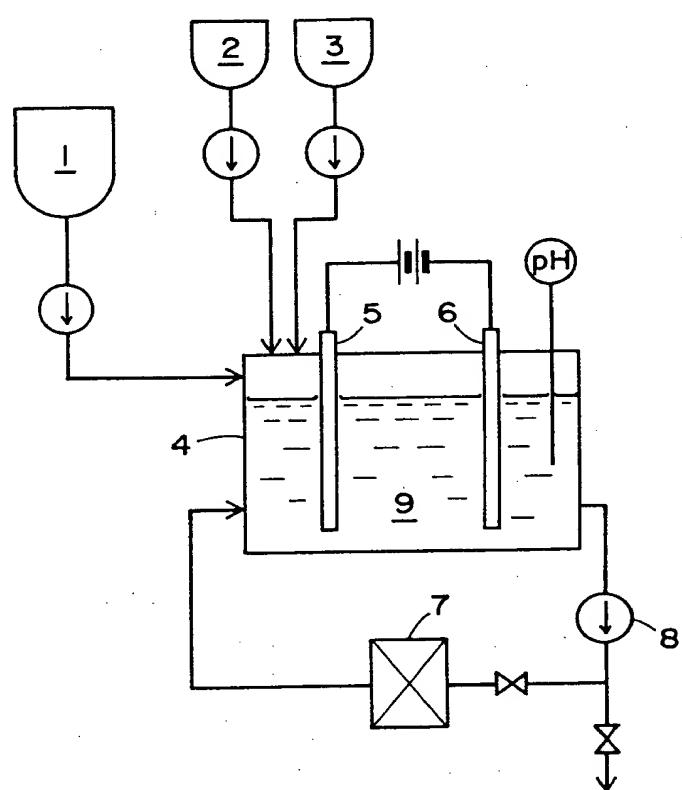
第1図は、本発明の処理方法を説明するための、装置のフローチャートである。

第2図ないし第4図は本発明の実施データであって、第2図は電解時間に対する残存Co²⁺イオン濃度およびTOC濃度の変化を、第3図は電解時間に対するCo²⁺イオン濃度の変化を異なるpHにおいて、そして第4図は電解時間に対するキレート剤の分解率を異なる液温において、それぞれ示すグラフである。

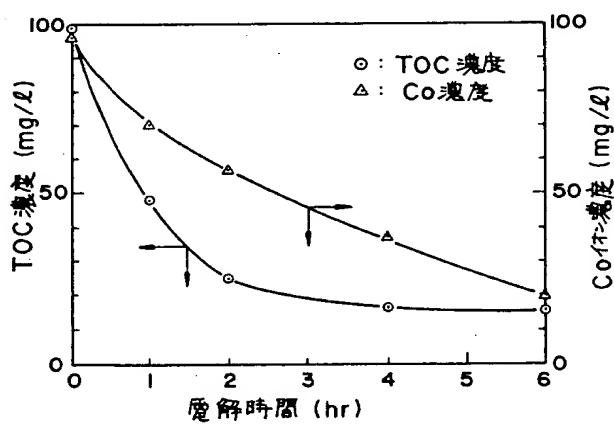
- | | |
|-----------|--------|
| 1…廃液タンク | 2…酸タンク |
| 3…アルカリタンク | 4…電解槽 |
| 5…陽極 | 6…陰極 |
| 7…フィルター | 8…ポンプ |
| 9…廃液 | |

特許出願人 日揮株式会社
代理人 弁理士 須賀総夫

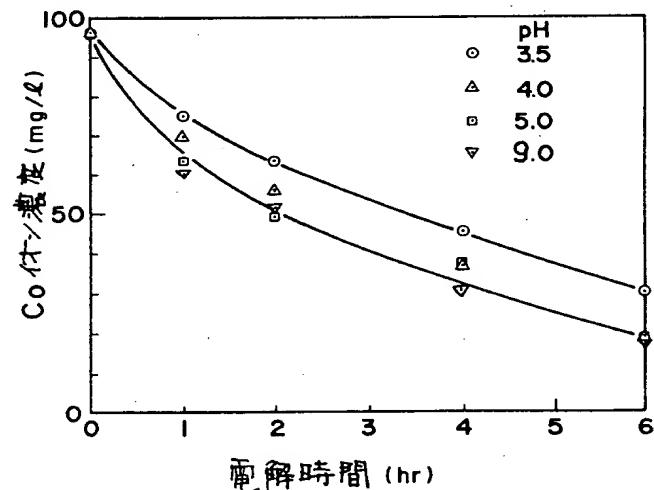
第1図



第2図



第3図



第4図

